

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31421

(P2001-31421A)

(43) 公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード<sup>\*</sup>(参考)

C 0 1 G 23/047

C 0 1 G 23/047

4 G 0 4 7

C 0 3 C 17/25

C 0 3 C 17/25

A 4 G 0 5 9

C 0 9 C 1/00

C 0 9 C 1/00

4 J 0 3 7

1/36

1/36

3/06

3/06

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-67537(P2000-67537)

(22) 出願日 平成12年3月10日(2000.3.10)

(31) 優先権主張番号 特願平11-134440

(32) 優先日 平成11年5月14日(1999.5.14)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72) 発明者 柳ヶ瀬 繁

三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本板

硝子株式会社内

(74) 代理人 100069084

弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ルチル型二酸化チタンの析出方法、ならびにそれが定着した基材およびガラスフレーク

(57) 【要約】

【課題】 ルチル型結晶の二酸化チタンを中和反応により析出させることで、結晶型転移のための加熱を本質的に必要とせず、耐熱性の低い基材に対してもルチル型結晶を容易に定着させる方法およびそれによりルチル型が定着した基材を提供することにある。

【解決手段】 温度55～85℃、pH1.3以下の条件下で、チタン含有溶液から中和反応によりルチル型結晶を析出させる。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 温度 55～85℃、pH 1.3 以下のチタン含有溶液から中和反応によりルチル型結晶を析出させるルチル型二酸化チタンの析出方法。

【請求項 2】 スズまたはスズ化合物を基材に付着させる請求項 1 に記載のルチル型二酸化チタンの析出方法。

【請求項 3】 白金、白金化合物、パラジウムおよびパラジウム化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を基材に付着させる請求項 1 または 2 に記載のルチル型二酸化チタンの析出方法。

【請求項 4】 上記スズまたはスズ化合物が、基材に 5～5,000  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  付着する請求項 2 または 3 に記載のルチル型二酸化チタンの析出方法。

【請求項 5】 上記白金、白金化合物、パラジウムおよびパラジウム化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種が、基材に 1～1,000  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  付着する請求項 3 または 4 に記載のルチル型二酸化チタンの析出方法。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法により析出したルチル型二酸化チタンが定着した基材。

【請求項 7】 上記基材がガラスフレークである請求項 6 に記載のルチル型二酸化チタンが定着した基材。

【請求項 8】 白金、白金化合物、パラジウムおよびパラジウム化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種と、ルチル型二酸化チタンとが定着したガラスフレーク。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 この発明は、チタン含有溶液からルチル型結晶の二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を中和反応により析出させる方法、ならびにその方法で得られるルチル型二酸化チタンが定着した基材およびガラスフレークに関する。

**【0002】**

【従来の技術】 二酸化チタンは、アナターズ型、ブルーカイト型、ルチル型の 3 種類の結晶型を有する。この中で工業的に製造されているのは、アナターズ型とルチル型である。二酸化チタンの工業的製造方法としては、硫酸法と塩素法があるが、いずれの方法によってもまずアナターズ型が製造され、ルチル型はアナターズ型を加熱転移させることで得られる。アナターズ型は比重 3.90、屈折率 2.55 であり、一方ルチル型は比重 4.20、屈折率 2.70 である。二酸化チタンは、前記どちらの結晶型も、白色塗料、紙のコーティング剤、プラスチックもしくはゴムの着色剤として用いられている。

【0003】 アナターズ型は、結晶学上不安定型で 400nm までは殆ど光学吸収のない純白である。一方ルチル型は、安定型であって、化学的にもより安定で使用後の堅ろう性も高いが、色はやや黄色調で着色力、隠蔽性に優れる。アナターズ型およびルチル型は、それぞれに特

徴があり、その特徴に応じた用途に用いられる。二酸化チタンの用途の一つとして基材の保護膜に用いられる場合があるが、この場合は耐候性、耐久性が要求されるため、アナターズ型よりもルチル型の方が適している。また、この膜は、膜表面と基材界面での可視光反射の干渉により基材に様々な色を発現させる干渉色膜として利用される場合もある。干渉色膜としては、屈折率が高くまた緻密かつ均一なほど発色性がよくなるため、アナターズ型よりもルチル型の方が適している。

【0004】 そのため、ルチル型二酸化チタンからなる膜の製造方法が従来から研究されてきたが、いずれもまずアナターズ型を製造し、それを加熱することでルチル型に転移させるものであった。例えば、四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) 溶液と基材とを接触させた状態で、この溶液に水酸化アルカリ金属を加えてアナターズ型の二酸化チタンを析出させる方法である。この方法は、溶液中に結晶型転移促進剤として酸化スズや酸化鉄を含有させるが、それでもなお 800℃ 程度以上の加熱が必要であり、製造工程が複雑となり製造コストの上昇を招く。さらに、上記温度に耐えられない基材には使用できないなどの問題があった。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】 この発明は、このような従来技術に存在する問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、ルチル型二酸化チタン（以下、単に「ルチル型」という）を中和反応により析出させ、結晶型転移のための加熱を本質的に必要としない方法、および耐熱性の低い基材に対してもルチル型を容易に定着させる方法を提供することにある。さらに、その方法によるルチル型が定着した基材とくにガラスフレークを提供することにある。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために請求項 1 に記載の発明のルチル型の析出方法は、温度 55～85℃、pH 1.3 以下のチタン含有溶液から中和反応によりルチル型結晶を析出させるものである。

【0007】 請求項 2 に記載の発明のルチル型の析出方法は、請求項 1 に記載の発明において、スズまたはスズ化合物を基材に付着させるものである。

【0008】 請求項 3 に記載の発明のルチル型の析出方法は、請求項 1 または 2 に記載の発明において、白金、白金化合物、パラジウムおよびパラジウム化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を基材に付着させるものである。

【0009】 請求項 4 に記載の発明のルチル型の析出方法は請求項 2 または 3 に記載の発明において、スズまたはスズ化合物が、基材に 5～5,000  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  付着するものである。

【0010】 請求項 5 に記載の発明のルチル型の析出方法は、請求項 3 または 4 に記載の発明において、白金、



白金化合物、パラジウムおよびパラジウム化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種が、基材に 1 ~ 1, 000  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  付着するものである。

【0011】請求項 6 に記載の発明の基材は、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法により析出したルチル型が定着したものである。

【0012】請求項 7 に記載の発明の基材は、請求項 6 に記載の発明において、基材がガラスフレークであるものである。

【0013】請求項 8 に記載の発明のガラスフレークは、白金、白金化合物、パラジウムおよびパラジウム化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種とルチル型とが定着したものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。この発明は、温度 55 ~ 85  $^{\circ}\text{C}$ 、pH 1.3 以下のチタン含有溶液から中和反応によりルチル型を析出させる方法である。チタン含有溶液の濃度や pH などにより析出する二酸化チタンの結晶型が異なることは従来から知られていたが、ルチル型を析出させるための具体的な条件は知られていなかった。そのため、本発明者らは、チタン含有溶液の条件を様々に変えて実験を繰り返すことにより、ルチル型を確実に析出させる条件を見出した。チタン含有溶液の温度が 55  $^{\circ}\text{C}$  より低い場合は、pH が 1.3 以下であっても二酸化チタンが析出しない。一方、85  $^{\circ}\text{C}$  より高い場合は、アナターズ型またはブルーカイト型は析出するが、ルチル型は析出しない。また、その pH が 1.3 より高い場合は、温度が 55 ~ 85  $^{\circ}\text{C}$  であってもアナターズ型のみが析出する。一方、pH が 1.3 以下であればルチル型が確実に析出するため、その下限はとくに限定されるものではないが、チタン含有溶液の生産設備保全の観点から 0.5 以上とすることが好ましい。

【0015】チタン含有溶液は、その溶質および溶媒の種類をとくに限定されるものではない。その溶質としては、例えば四塩化チタン、三塩化チタン、硫化チタンまたはチタニソプロポキシドなどのチタンアルコキシドが挙げられる。また、溶媒としては、希塩酸や希硫酸、あるいは溶質がチタンアルコキシドの場合はイソプロピルアルコールなどのアルコール類が挙げられる。これらの中でも、溶質としては四塩化チタンがルチル型を析出する割合が高い点および酸化剤など添加剤を必要としない点から好ましい。これらの溶質および溶媒は、基材との相性や目的に応じて複数を組み合わせて使用してもよい。また、溶液のチタン濃度もとくに限定されるものではなく、中和反応によって pH が 1.3 を越えないよう、あるいは溶液中でのルチル型の凝集を防止するために適宜その濃度を調整する。溶液中でルチル型が凝集すると、様々な粒径のものが基材表面に離散的に付着するため、均一な膜の成形が困難になり好ましくない。

【0016】この発明では、ルチル型が析出するため、従来のような結晶型転移のための加熱工程は本質的に不要である。しかし、加熱工程を排除するものではない。溶液から析出したルチル型は、その結晶内に水酸基などの不純物を含むため、結晶度があまり高くない。結晶度が高くない場合、ルチル型の特性である化学的安定性および高屈折率などが十分に発揮されないため、この発明ではそれら不純物を取り除くという意義において加熱工程を設けてもよい。

【0017】この発明は、中和反応によりチタン含有溶液からルチル型を析出させるものであり、ここで中和反応とは酸性のチタン含有溶液にアルカリ性溶液を添加することにより起こる化学反応をいう。具体的には、四塩化チタンを希塩酸溶媒に溶解させその溶液を上記条件で保持しつつ、そこに水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液またはアンモニア水を滴下して、ルチル型を析出させる方法が例示される。

【0018】チタン含有溶液から析出するルチル型を沈殿させ、沈殿物を濾過しルチル型を精製してもよいが、ある基材に対してルチル型を付着させることを目的とする場合は、チタン含有溶液にかかる基材を接触させた状態で、直接基材上にルチル型を析出させ定着させてもよい。この方法によれば、基材にルチル型を定着させる別途の工程が不要となり、製造工程を簡素化でき、かつ製造コストを抑制できる。

【0019】ルチル型を基材に直接析出させる方法としては、以下のものが例示される。第一の方法は、四塩化チタンなどの溶質を希塩酸などの溶媒に溶解させチタン混合溶液を製造し、この溶液の温度および pH を上記条件に調整する。つぎに、この溶液を基材に接触させ、その状態で溶液にアルカリ性溶液を滴下し、ルチル型を基材上に析出させる方法である。第二の方法は、希塩酸などの酸性溶媒を基材に接触させた状態で、その温度および pH を上記条件に調整し、ここに別途製造したチタン含有溶液とアルカリ性溶液とを滴下する方法である。なお、第二の方法における酸性溶媒にチタン含有溶液を滴下したのも、この発明のチタン含有溶液である。第一または第二の方法のいずれによっても、基材上にルチル型を析出させることはできる。しかし、第二の方法は、多量の酸性溶媒中にチタン含有溶液を滴下するため、溶液中でのルチル型の凝集を効果的に防止でき、またチタン含有溶液の滴下量により基材上のルチル型の膜厚を容易に調整できる利点を有する。第二の方法を使用する場合は、チタン含有溶液を酸性溶媒に 0.01 ~ 0.2  $\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$  (基材の比表面積 1  $\text{m}^2$  に対し 1 時間あたりに添加するチタン (Ti 換算) の重量) の速度で添加することが好ましい。この添加速度が 0.01  $\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$  より低い場合は、ルチル型の膜の形成に時間がかかり過ぎ、一方 0.2  $\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$  より高い場合は、チタン含有溶液中でルチル型の凝集が起こり易くなる。



【0020】また、この発明は、スズまたはスズ化合物（以下、単に「スズ」という）を基材に付着させることが好ましい。スズが基材上でどのような働きをするのか明らかでないが、本発明者らは、基材に付着したスズがその周辺を活性化して、析出してくるルチル型を基材上に定着させることを補助するものと推測している。基材にスズを付着させる方法は、とくに限定されるものではなく、チタン含有溶液にスズを混合して基材と接触させる方法または基材を予め酸性スズ含有溶液で表面処理する方法などが挙げられる。この中でも予め基材を表面処理しておく方法が、基材にスズを確実に付着させることができるので好ましい。

【0021】また、この発明は、白金、白金化合物、パラジウムおよびパラジウム化合物からなる群の少なくとも1種（以下、これを「P金属」という）を基材に付着させることが好ましい。P金属が基材上でどのような働きをするのか明確でないが、本発明者らは、P金属は二酸化チタンと接合し易いことから、析出してくるルチル型と容易に結合して基材上にルチル型が定着することを促進するものと推測している。P金属を基材に付着させる方法は、とくに限定されるものではないが、上記同様溶液により基材を予め表面処理しておく方法が好ましい。スズまたはP金属は、単独で使用されてもその働きをなすものであるが、併用されることにより、相互補完的に働き、より多くのルチル型を基材に定着させることができるようになる。また、スズおよびP金属を基材に付着させる順序は、とくに限定されるものではなく、これらの混合溶液を用いて同時に行ってもよいし、別個に行ってもよい。

【0022】上記スズおよびP金属の混合溶液を用いて同時にこれらを基材に付着させる方法の場合、基材上に均一にスズおよびP金属が存在しうよう、スズをP金属に対して重量比で1～10倍含有させることが好ましい。

【0023】スズは5～5,000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、P金属は1～1,000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲で基材に付着していることが好ましい。この範囲より少ない場合は、スズまたはP金属が基材上に十分に存在しないことから、ルチル型が基材に定着し難く、また所定の定着量を得るまでに相当の時間を要する。一方、この範囲より多い場合は、これらが基材上を一様に覆うため、それ以上付着させることの利益がない。とくに、白金は高価であり、費用対効果の面から上記範囲以上付着させることは好ましくない。さらに好ましい範囲は、スズが10～1,000  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、P金属が10～200  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0024】この発明により析出したルチル型は、上述のように基材に定着させるために用いられてもよいし、それ自体がルチル型粒子として製品とされてもよい。ルチル型粒子を製品とする場合は、種々の用途に利用可能なルチル型を安価に提供できる。また、基材にルチル型

を付着させる場合は、二酸化チタンの奏する様々な作用効果をより効果的に基材に付与することができる。二酸化チタンは、紫外線を吸収することで有機物を分解し殺菌作用を示すことが知られており、これらの機能を利用して建築部材や食器類の抗菌コートなどに利用されている。ルチル型は、基材上に均一かつ緻密に定着しさらに化学的安定性が高いことから、上述の二酸化チタンの作用効果を長期間持続させることができる。したがって、ルチル型の膜は、緻密性と化学的安定性から保護膜として、あるいは高い屈折率から干渉色膜として長期間有効に機能をしうるものである。

【0025】この発明で使用する基材は、とくに限定されるものではなく、ルチル型の作用効果が必要とされるものであれば、いかなるものでもよい。また、この発明は結晶型転移のための加熱が本質的に不要であることから、耐熱性が低い基材、すなわち予めルチル型に転移させたものを利用する以外になかった基材に対して最もその効果が大きい。このような基材としては、無機繊維、有機合成樹脂、有機繊維、天然繊維または天然パルプなどが挙げられる。

【0026】これらの中でも、ガラスがこの発明の基材としてとくに好ましい。ガラスは、建築部材、容器、食器、工芸品など様々な用途に用いられている。これら各種用途の製品にルチル型を付着させることにより、その製品に隠蔽性や光反射性などの新たな機能を付加することができる。この発明によれば、化学的安定性の高いルチル型が安価に製造され、ガラス基材上に均一かつ緻密な膜を容易に設けることができるので、従来の製品よりも高性能かつ耐久性の高いガラス製品が安価に製造できる。ガラスはアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属（以下、これらを「アルカリ成分」という）を相当量含有するものが多く、この表面にルチル型からなる保護膜を設けることにより、アルカリ成分が溶出しガラス性能が劣化することを抑制できる。ガラスの種類はとくに限定されるものではなく、Aガラス組成、Cガラス組成またはEガラス組成のいずれであっても、その表面に均一で緻密な膜が形成される。なお、Aガラス組成とEガラス組成のガラスは、耐酸性が低いことから、この発明に不適なように思われる。しかし、これらガラスの基材が酸性環境下におかれるのは短時間であるので、その表面の酸による侵食は実質上問題とならない。参考として、Aガラス組成、Cガラス組成およびEガラス組成の一般的な組成成分含有率を下記「表1」に示す。

【0027】

【表1】



	Aガラス組成	Cガラス組成	Eガラス組成
SiO <sub>2</sub>	70~73	65~72	52~56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0~1.8	1~7	12~16
CaO	7~12	4~11	16~25
MgO	1.0~4.5	0~5	0~6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0~8	5~13
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	13~15	9~17	0~0.8
ZnO	—	0~6	—

単位：重量%

【0028】上述のようにガラスは様々な用途で多様な形態により利用されているが、その中でもフレーク形状に成形されたガラスいわゆるガラスフレークがこの発明の基材として最も好ましい。ガラスフレークは、長径5~1,000 $\mu$ m、厚さ0.5~20 $\mu$ m程度のものであり、塗装用ライニング材や樹脂補強材として利用されている。また、ガラスフレークは、表面の平滑性が高く、この点を利用して顔料としても利用されている。顔料にはそれ自体が有色のものもあるが、ガラスフレークは、透明であって可視光を反射することにより、キラキラと輝く外観と高級感を製品に付与する。この可視光反射には、ガラスフレークの表面平滑性が極めて重要な役割を果たしている。同様の顔料である雲母（マイカ）は、表面がガラスフレークほど平滑でなく、また劈開性（結晶構造によって決定される面に沿って裂ける性質）による崩れがあるため、表面反射光が散乱し易い。さらに、雲母は、鉄分などの不純物を多く含むため、樹脂や塗料に配合された場合、製品の外観をくすませる。雲母は、耐熱性が1,000℃以上と高いため、この発明によらずともルチル型からなる膜を成形できる点で優れるが、可視光反射性能と製品に高級感を与える点においてガラスフレークに劣る。したがって、ガラスフレークの表面平滑性とルチル型からなる膜の均一性、緻密性および高屈折率とが相まって、この発明のガラスフレークは、より高い可視光反射性と任意の干渉色の発現とにより製品に高級感を付与することができる。すなわち、高屈折率を利用したパール調顔料として、または高反射率を利用した反射材として有効に機能しうるものである。さらに、ガラスフレークは、雲母のような劈開性がないため、強度が高く、汚れ洗浄性に優れる。

【0029】なお、この発明の実施の有無は、スズまたはP金属の存在を原子吸光分光光度計を用いて調査することにより確認できる。具体的には、基材がガラスフレークの場合、王水とフッ酸の混合溶液を用いてテフロン（登録商標）ピーカー中でルチル型の付着したガラスフレークを完全に分解させ、その溶液を原子吸光分光光度計を用いて測定することにより確認できる。

#### 【0030】

【実施例】以下、実施例および比較例により、この発明をさらに詳細に説明する。

（実施例1）市販のガラスフレーク（日本板硝子社製：RCF-140…平均厚さ5 $\mu$ m、平均粒径140 $\mu$ m）

を平均粒径80 $\mu$ mとなるように分級選別し、その表面にルチル型を均一かつ緻密に定着させた。

【0031】〔前処理工程〕まず、イオン交換水10Lに塩化第一スズ・二水和物1.6gを溶かし、これに希塩酸を加えてpH2.0~2.5に調整した。この溶液に、前記分級選別したガラスフレーク1kgを攪拌しながらに加え、10分後に濾過した。つぎに、イオン交換水10Lにヘキサクロロ白金酸・六水和物0.15gを溶かし、この溶液に前記濾過したガラスフレークを攪拌しつつ投入し、10分後に濾過した。

【0032】〔チタン付着工程〕つづいて、イオン交換水10Lに塩酸溶液（35重量%）0.32Lを加え、pH約1.0の塩酸酸性溶液を製造した。この溶液に上記前処理を施したガラスフレーク1kgを攪拌しつつ投入し、溶液温度を75℃まで昇温した。さらに、四塩化チタン（TiCl<sub>4</sub>）溶液をTi換算で0.2g/minの割合で溶液中に添加し、pHが変わらないよう水酸化ナトリウムを同時に加え、中和反応により二酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）またはその水和物をガラスフレーク上に析出させた。このガラスフレーク上の二酸化チタン析出層厚が目的の干渉色を示すところで四塩化チタン溶液と水酸化ナトリウムの添加を止め、ガラスフレークを濾過した。その後、ガラスフレークを自然乾燥させ、加熱することなく結晶型の測定を行った。

【0033】〔結晶型の測定〕このガラスフレークをX線回折装置（島津製作所社製：XD-D1）を用いて測定したところ、その表面に存在する二酸化チタンはルチル型のみからなることが確認された。また、電子顕微鏡（日立製作所社製：S-4500型）で観察したところ、基材上にルチル型が均一かつ緻密に存在し保護膜を形成していることが確認された。チタン含有溶液（実質的には塩酸酸性溶液）の条件と二酸化チタンの結晶型との関係を下記「表2」に示す。

【0034】〔ガラスフレークの物性測定〕ルチル型からなる膜を備えるガラスフレークをアクリル樹脂（日本ペイント社製：アクリルオートクリアースーパー）に混ぜ、この混合溶液を隠蔽測定紙上に塗布して塗装膜を形成させた。この混合溶液は、アクリル樹脂40g（固形分重量）とガラスフレーク10gをペイントシェーカーで十分に攪拌混合したものである。この混合溶液を9ミルのアプリケーションナーを用いて前記隠蔽測定紙上に塗布した。この塗装膜に対して、色彩色差計（ミノルタ社製：CR-300）でその明度（L値）を、光沢計（日本電色工業社製：VGS）で拡散反射率（45/0）を測定した。測定結果を下記「表3」および「表5」に示す。なお、平均厚さ1 $\mu$ mのガラスフレークを平均粒径40 $\mu$ mになるように分級選別し、その表面に上記手段によりルチル型を付着させ、その物性を測定した。参考として、その測定結果を「表3」に併記する。

【0035】また、メタクリル樹脂（旭化成工業社製：



デルベツト60N) 100重量部に上記ガラスフレークを5重量部配合し、射出成形機(住友重機械工業社製:プロマツト80/40)を用いて75×85×3mmの樹脂シートを製造し、その四隅をアルミテープでシールした。この樹脂シートをカーボンアーク・サンシャインウェザーメーター(スガ試験機社製)を用いて、バックパネル温度63±3℃、降雨条件60分中12分に設定し、200時間および500時間紫外線照射した。このウェザー試験は、「JIS B 7753」に準じるものである。ウェザー試験終了後、前記の色彩色差計を用いて、樹脂シートを測定した。その結果を下記「表4」に記載する。

【0036】[スズおよびP金属の確認] ルチル型からなる膜を備えるガラスフレーク1gをテフロンビーカーに入れ、王水16mlとフッ酸10mlを加え、ホットプレートで130℃に熱し、分解乾固させた。同様の操作を

液温\pH	1.5		1		0.5	
50℃	比較例5	析出せず	比較例6	析出せず	比較例7	析出せず
75℃	比較例1	アナタース型	実施例1	ルチル型	実施例2	ルチル型
95℃	比較例2	アナタース型	比較例3	アナタース+ルチル複合型	比較例4	アナタース+ブルーカイト複合型

【0039】(比較例8) 硫化チタニル法で製造されたアナタース型の膜を備える市販のガラスフレーク(日本板硝子社製:メタシャインRCFSX-5080TS(6044)…平均厚さ5μm、平均粒径80μm)について、実施例1と同様に「ガラスフレークの物性測定」を行った。その結果を下記「表3」および「表4」に示す。なお、「表3」には、基材の平均厚さ1μm、平均粒径40μmのアナタース型の膜を備えるガラスフレークについても併記する。

【0040】

【表3】

項目	色彩色差計		光沢計での拡散反射率	
	5μm	1μm	5μm	1μm
実施例1	82.5	63.8	24.8	21.1
比較例8	53.7	54.8	13.8	14.7

【0041】

【表4】

	200時間照射後のΔE値	500時間照射後のΔE値
実施例1	0.2	0.6
比較例8	1.1	2.3

【0042】(実施例3)「前処理工程」におけるヘキサクロロ白金酸・六水和物を、塩化パラジウムに変えた以外は、実施例1と同様にしてガラスフレークを製造し

複数回繰り返し、ガラスフレークを完全に分解させた。その後、この乾固物を20%塩酸10mlに溶解させ、さらに水を加えて50mlに希釈した。この溶液を原子吸光分光光度計(嶋津製作所社製:AA-6700F)を用いて、原子吸光分析およびファーンズ分析を行った。その結果、スズが500μg/m<sup>3</sup>、白金が50μg/m<sup>3</sup>付着していたことが判った。

【0037】(実施例2)および(比較例1~7)

チタン含有溶液の条件を「表2」のように変えた以外は、実施例1と同様にしてガラスフレークを製造した。各実施例および比較例で製造したガラスフレークについて、「結晶型の測定」を行った結果を「表2」に併せて示す。

【0038】

【表2】

た。このガラスフレークに「結晶型の測定」を行ったところ、ルチル型からなる均一で緻密な保護膜が形成されていることが判った。

【0043】(実施例4)市販のEガラス組成のガラスフレーク(日本板硝子社製:REF-140…平均厚さ5μm、平均粒径140μm)を平均粒径80μmとなるように分級選別した。このガラスフレークを使用する以外は、実施例1と同様にして、その表面にルチル型を均一かつ緻密に定着させた。このガラスフレークを用いて、上記「ガラスフレークの物性測定」と同様の方法で隠蔽測定紙上に塗装膜を成形した。この塗装膜に対して、色彩色差計(ミノルタ社製:CR-300)でその明度(L値)と彩度(a、b)を測定した。その結果を、下記「表5」に示す。

【0044】(実施例5)公知の「風船法」により、上記一般的なAガラス組成からなるガラスフレーク(平均厚さ5μm)を成形し、平均粒径80μmとなるように選別した。このガラスフレークを使用する以外は、実施例4と同様にして、塗装膜の明度(L値)および彩度(a、b)を測定した。その結果を、下記「表5」に併せて示す。

【0045】

【表5】



	白色			赤色			青色		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
実施例1	62.5	-1.3	-4.5	43.6	22.0	-8.1	43.8	-0.8	-28.3
実施例4	62.8	-1.5	-4.7	42.3	24.8	-6.5	44.2	-1.7	-24.9
実施例5	63.1	-1.5	-4.8	43.4	21.9	-6.7	45.4	-3.3	-28.6

【0046】上記実施例および比較例の結果を検討することにより、以下のことが判る。実施例1および2より、チタン含有溶液の温度とpHをこの発明の範囲に調整することにより、ルチル型が確実に析出することが判る。

【0047】実施例1および2と比較例1～7とを比較することにより、チタン含有溶液の温度がこの発明の範囲より低い場合は、pHに関係なく二酸化チタンが析出しないことが判る。一方、それより高い場合は、析出はするが、ルチル型ではないことが判る。さらに、温度がこの発明の範囲であっても、pHが1.3より高い場合は、ルチル型は析出しないことが判る。

【0048】実施例1と比較例8とを比較することにより、ルチル型は「表3」のようにアナタース型より光輝性が高く、より強い反射光が得られることが判る。ガラスフレークの光輝性が高いほど、それが配合される樹脂などにより高級感を与えることができる。また、ルチル型は「表4」のようにアナタース型より耐候性が高く、そのΔE値は500時間経過後でも、アナタース型の200時間経過時の半分ほどであることが判る。このΔE値は、色彩色差計で測定したL（明度）およびa、b（彩度）の変化量であり、以下の式で表される。

$$\Delta E = \sqrt{\{(L1-L2)^2 + (a1-a2)^2 + (b1-b2)^2\}}$$

ここで、L1、a1、b1は初期値、L2、a2、b2はウェザ一試験終了後の値である。ΔEが小さいほど色の変化が少ないことを示しており、したがって実施例1のガラスフレークは、退色や変色が極めて少ないことが判る。

【0049】実施例1と実施例4および5とを比較することにより、この発明によれば、ガラスの種類に影響されず、基材表面にルチル型が均一かつ緻密に定着することが判る。

#### 【0050】

【発明の効果】この発明は、以上のように構成されているため、つぎのような効果を奏する。請求項1に記載の発明のルチル型二酸化チタンの析出方法によれば、温度が55～85℃、pHが1.3以下のチタン含有溶液が

ら中和反応により結晶を析出させるので、確実にルチル型もしくはその水和物を析出させることができる。

【0051】請求項2に記載の発明のルチル型二酸化チタンの析出方法によれば、請求項1に記載の発明の効果に加えて、スズを基材に付着させるので、基材表面を活性化させることにより、ルチル型を基材に確実に付着させることができる。

【0052】請求項3に記載の発明のルチル型二酸化チタンの析出方法によれば、請求項1または2に記載の発明の効果に加えて、P金属を基材に付着させるので、P金属とルチル型との親和性により、ルチル型を基材に安定して析出させることができる。

【0053】請求項4に記載のルチル型二酸化チタンの析出方法によれば、請求項2または3に記載の発明の効果に加えて、スズが基材に5～5、000μg/m<sup>2</sup>付着するので、ルチル型の膜をより緻密にかつ効果的に成形することができる。

【0054】請求項5に記載の発明のルチル型二酸化チタンの析出方法によれば、請求項3または4に記載の発明の効果に加えて、P金属が基材に1～1、000μg/m<sup>2</sup>付着するので、ルチル型の膜をより緻密にかつ効果的に成形することができる。

【0055】請求項6に記載の発明の基材によれば、請求項1～5のいずれか1項のルチル型が定着した基材であるので、緻密かつ均一で、化学的安定性および屈折率が高い保護膜もしくは干渉色膜を備えた基材が容易に得られる。

【0056】請求項7に記載の発明の基材によれば、請求項6に記載の発明の効果に加えて、基材がガラスフレークであるので、劈開性がなく、強度および表面平滑性が高いその特質から、顔料としてとくに優れたものが得られる。

【0057】請求項8に記載の発明のガラスフレークによれば、P金属とルチル型とが定着したものであるので、より高性能なパール調顔料や反射材が得られる。



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G047 CA02 CA10 CB05 CC01 CD03  
CD07  
4G059 AA18 AC08 EA04 EA16 EB05  
4J037 AA22 AA30 CA03 CA09 CB04  
DD02 DD10 DD23 EE03 EE04  
EE28 EE43 EE46 EE47 FF02  
FF04 FF22